

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-73595

(43)公開日 平成8年(1996)3月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/54	NUM			
A 0 1 N 55/00		E		
C 0 8 G 77/388	NUF			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平6-214902

(22)出願日 平成6年(1994)9月8日

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 西原 明

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 本田 常俊

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 広瀬 章一

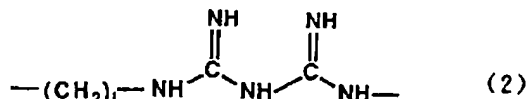
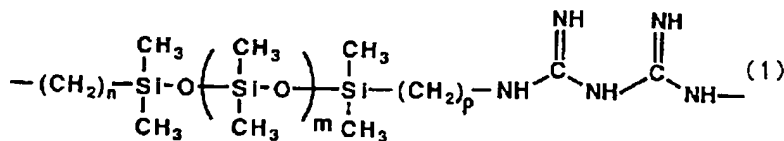
(54)【発明の名称】 抗微生物性重合体

(57)【要約】

【構成】 一般式(1)で示される反復単位のみ、あるいはこれと一般式(2)で示される反復単位とからなる、連*

*鎖内にヒグアニド基を有する重合体およびその酸付加塩。

【化7】



ただし、反復単位の合計数は3~200。分子の両末端基は互いに同一でも異なってもよく、それぞれアミノ基(-NH₂)、シアノグアニジル基[-NH-C(=NH)-NH-CN]、またはヒグアニジル基[-NH-C(=NH)-NH-C(=NH)-NR¹R²]のいずれか。lは3~12、mは5~100、nおよびpは3~8のそれぞれ整数であり、l、m、n、pの値は各反復単位ごとに異なってもよい。

【効果】 材料を表面処理することにより、材料表面に高い抗微生物性を持続して示す膜を形成できる。この膜は水に耐え、洗濯に対する耐久性が高く、有害成分の溶出がないので安全性も高い。ポリシロキサン鎖が有する耐熱性、耐候性、撥水性、艶出し性、表面保護、電気特性などの機能も同時に付与できる。

1

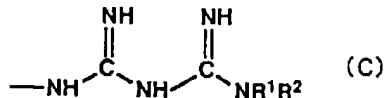
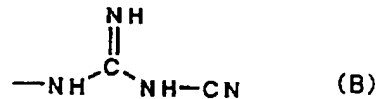
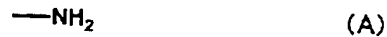
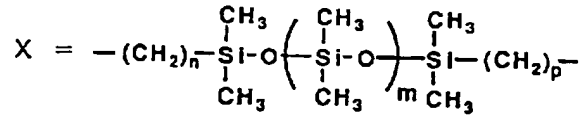
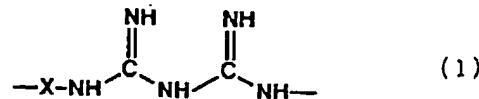
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される反復単位からなる鎖状重合体であって、反復単位の合計数が2～50であり、分子の両末端基は互いに同一でも異なっても*

*よく、それぞれ下記の式(A)、(B)、または(C)で示される基である、連鎖内にビグアニド基およびポリシロキサン鎖を有する重合体およびその酸付加塩。

【化1】



式中、mは5～100、nおよびpは3～8のそれぞれ整数であって、m、n、pの値は各反復単位ごとに異なってもよく；R¹は水素または炭素数18以下の置換もしくは非置換の脂肪族、脂環族もしくは芳香族炭化水素基であり、R²は炭素数18以下の置換もしくは非置換の脂肪族、脂環族もしくは芳香族炭化水素基である。

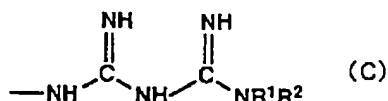
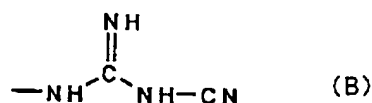
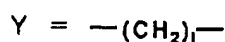
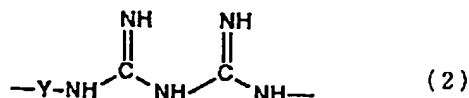
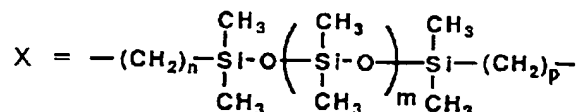
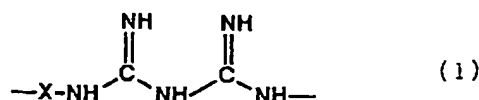
【請求項2】 下記一般式(1)で示される反復単位およ

び下記一般式(2)で示される反復単位からなる鎖状重合体であって、反復単位の合計数が2～50であり、分子の両末端基は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ下記の式(A)、(B)、または(C)で示される基である、連鎖内にビグアニド基およびポリシロキサン鎖を有する重合体およびその酸付加塩。

【化2】

3

4



式中、 l は3～12、 m は5～100、 n および p は3～8のそれぞれ整数であって、 l 、 m 、 n 、 p の値は各反復単位ごとに異なってもよく； R^1 は水素または炭素数18以下の置換もしくは非置換の脂肪族、脂環族もしくは芳香族炭化水素基であり、 R^2 は炭素数18以下の置換もしくは非置換の脂肪族、脂環族もしくは芳香族炭化水素基である。

【請求項3】 請求項1または2記載の連鎖内にビグアニド基を有する重合体またはその酸付加塩を有効成分とする、材料に抗微生物性を付与するための表面処理剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、連鎖内にビグアニド基とポリシロキサン（より詳しくはポリジメチルシロキサン）鎖とを有する抗微生物性の鎖状重合体に関する。本発明の重合体を用いた表面処理により、繊維や織物、紙、木材やコンクリートなどの建材、ガラス、金属、合成樹脂や天然樹脂を含む各種の無機、有機および天然材料に、抗菌性、防黴性、防藻性などの抗微生物性を付与することができる。本発明はまた、かかる重合体を有効成分とする、材料に抗微生物性を付与するための表面処理剤にも関する。

【0002】

【従来の技術】銀等の抗菌性金属をゼオライトなどの無機担体に担持した粉末を合成繊維等に練り込んで、持続的な抗菌性を付与することが提案されている。しかし、この方法は、大部分の薬剤が材料の内部に入り込んで、

まうため、薬剤の使用量に比して抗菌効果が低下し、効率が悪い。また、練り込みによる手法では適用可能な材料が限定され、天然繊維などには適用できないという問題がある。さらに、銀イオンは人体に有害であるとされているので、これが溶出して抗菌効果が発現されることは好ましくない。

30 【0003】一方、第四級アンモニウム化合物などの有機系の抗菌性薬剤も知られている。有機系抗菌剤は、熱安定性が低いため、溶融樹脂に練り込むことは困難である。従って、塗布などの表面処理により材料に抗菌性を付与することになるが、水溶性化合物であるため効果の持続性が低く、毒性の面からも用途が限定される。

40 【0004】別の有機系抗菌・抗黴剤として、主にポリメチレン連鎖からなる連鎖内にビグアニド基〔—NH—C(=NH)—NH—C(=NH)—NH—〕が介在しているビグアニド基含有重合体およびその酸付加塩が知られている（特開昭50-48134号公報）。この重合体は作物の防黴用として開発されたものであるが、毒性がなく、塩の形では水に易溶性であるため、現在では水溶液として機器類の消毒などに使用されている。

【0005】

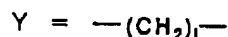
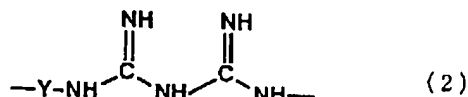
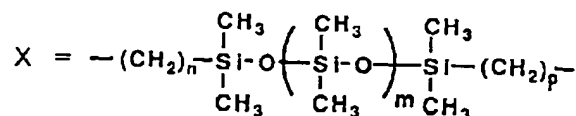
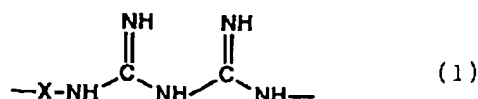
【発明が解決しようとする課題】しかし、このビグアニド基含有重合体は、材料に抗菌・防黴性を付与するための表面処理には適していない。即ち、この重合体の溶液を用いて材料を表面処理（例、塗布）しても、効果の持続性がない。このビグアニド基含有重合体は、トリメチレン、ヘキサメチレン等のポリメチレン鎖を主体とする

5

(但し、ポリメチレン鎖の一部は $-\text{フェニル}-\text{CH}_2-\text{フェニル}-$ のような基であってもよい) 連鎖内にビグアニド基が介在する構造を持つ比較的低分子量の重合体であり、遊離塩基の形態であっても水溶性が比較的高い。そのため、この重合体で例えば繊維などの材料を表面処理しても、形成された被膜は水により直ぐに失われるため、効果の持続性がないのである。

【0006】本発明の目的は、表面処理により多様な材料に対して効率よく抗微生物性を付与でき、有害な薬剤成分が溶出せず、かつ効果の持続性が高い抗微生物性の新規重合体を提供することである。

【0007】



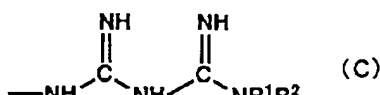
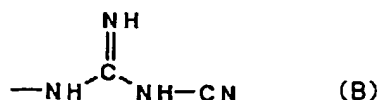
【0010】上記式中、 l は3~12、 m は5~100、 n および p は3~8のそれぞれ整数であって、 l 、 m 、 n 、 p の値は各反復単位ごとに異なってもよい。従って、 l 、 m 、 n 、 p の値は場合により平均値で表すことになる。

【0011】好ましくは、反復単位の合計数は2~30であり、平均して l は3~6、 m は5~50、 n は3~5の範囲内である。また、一般式(2)で示される反復単位を含有する場合、この反復単位の割合は反復単位の合計数の80%以下、特に60%以下とすることが好ましい。

【0012】本発明の重合体において、分子の両末端基は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ式(A)で示されるアミノ基、式(B)で示されるシアノグアニジル基、または式(C)で示されるビグアニジル基である。

【0013】

【化4】



6

*【課題を解決するための手段】上記目的は、本発明により、ビグアニド基 $[-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}-]$ とポリシロキサン鎖とを連鎖内に含んでいる構造を持った抗微生物性の新規な鎖状重合体により達成される。

【0008】本発明の抗微生物性の重合体は、(a) 下記一般式(1)で示される反復単位のみ、或いは(b) 下記一般式(1)で示される反復単位と下記一般式(2)で示される反復単位との組み合わせ、からなり、反復単位の合計数が2~50である、連鎖内にビグアニド基とポリシロキサン鎖を有する重合体またはその酸付加塩である。

【0009】

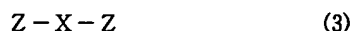
【化3】

【0014】上記式中、 R^1 は水素または炭素数18以下の置換もしくは非置換の脂肪族、脂環族もしくは芳香族炭化水素基であり、 R^2 は炭素数18以下の置換もしくは非置換の脂肪族、脂環族もしくは芳香族炭化水素基である。

【0015】 R^1 および R^2 の脂肪族、脂環族もしくは芳香族炭化水素基の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシルなどの脂肪族炭化水素基、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの脂環族炭化水素基、フェニル、フェネチル、トリルなどの芳香族炭化水素基がある。これらの炭化水素基は、ヒドロキシル基、ハロゲン、ニトロ基、メトキシ基、トリフルオロメチル基などの1もしくは2以上の置換基を有していてもよい。

【0016】本発明のビグアニド基含有重合体のうち末端基が上記の式(A)のアミノ基および/または式(B)のシアノグアニジル基である重合体は、例えば、次のいずれかの方法により製造することができる。

【0017】①一般式(3)で示されるポリシロキサン鎖を有する化合物(以下、単にポリシロキサン化合物という)を単独重合する：

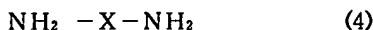


(式中、Xは前記と同じであり、Zは上記の式(A)で示されるアミノ基と式(B)で示されるシアノグアニジル基

7

との混合物である)。

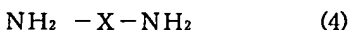
【0018】原料の一般式(3)で示されるポリシロキサン化合物は、一般式(4)：



(式中、Xは前記に同じ意味)で示される両末端がアミノ基であるポリシロキサン化合物を出発物質とし、この出発物質に $\text{NC-N}=\text{C}(\text{SCH}_3)$ または $\text{NaN}(\text{CN})_2$ を反応させて、アミノ基の一部をシアノグアニジル化することにより製造できる。このシアノグアニジル化反応の生成物は、一般に、両末端ともアミノ基(両末端とも未反応)、両末端ともシアノグアニジル基(両末端とも反応)、および一方の末端がアミノ基で他方の末端がシアノグアニジル基(一方の末端のみ反応)という、3種類のポリシロキサン化合物からなる混合物である。従って、重合反応に原料として使用する一般式(3)で示される反応生成物は、シアノグアニジル基含有率で規定できる。

【0019】上記①の単独重合に用いる原料としては、一般式(3)で示されるポリシロキサン化合物のうちシアノグアニジル基含有率が5～95%のもの(末端基がアミノ基5～95%とシアノグアニジル基5～95%との混合物からなるもの)が好ましい。この好ましい原料の単独重合では、原料ポリシロキサン化合物の末端に存在するアミノ基とシアノグアニジル基とが反応して、ビグアニド基が形成されることにより重合が進み、一般式(1)で示される反復単位のみからなる本発明のビグアニド基含有重合体を得られる。しかし、末端に存在するアミノ基またはシアノグアニジル基の一方が5%以下であると、上記の反応による重合が進みにくい。

【0020】②一般式(4)で示されるポリシロキサン化合物を一般式(5)で示されるポリシロキサン化合物と共重合させる：



(式中、Xは前記と同じであり、 Z^1 は上記の式(B)で示されるシアノグアニジル基 $[-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}-\text{CN}]$ である)。一般式(4)で示されるポリシロキサン化合物は、前述した一般式(3)で示される原料の製造に用いる出発物質であって、シアノグアニジル基含有率0%のジアミン型ポリシロキサン化合物である。一方、一般式(5)で示される化合物は、この出発物質のアミノ基が完全にシアノグアニジル化した生成物、即ち、シアノグアニジル基含有率100%のジシアノグアニジル型ポリシロキサン

8

化合物である。これらのポリシロキサン化合物は、末端がアミノ基のみか、シアノグアニジル基のみであるため、単独では重合が起こらない。しかし、この両者を共重合させると、アミノ基とシアノグアニジル基との反応によるビグアニド基の生成により重合が進み、一般式(1)で示される反復単位のみからなる本発明のビグアニド基含有重合体を得られる。

【0021】③上記一般式(4)で示されるポリシロキサン化合物および/もしくは上記一般式(5)で示されるポリシロキサン化合物を、上記一般式(3)で示されるポリシロキサン化合物と共重合させても、一般式(1)で示される反復単位のみからなる本発明のビグアニド基含有重合体を得ることができる。

【0022】④一般式(3)～(5)で示されるポリシロキサン化合物の少なくとも1種を、一般式(6)～(8)で示されるポリメチレン化合物の少なくとも1種と共重合させる：

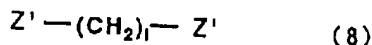
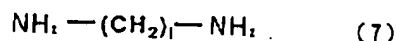
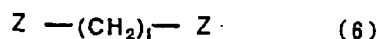
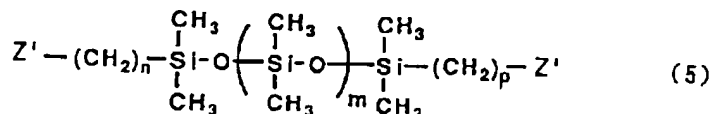
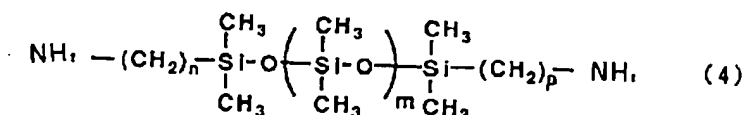
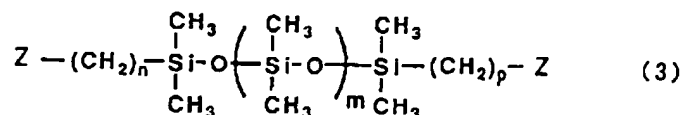
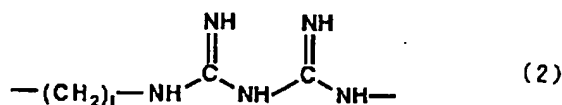
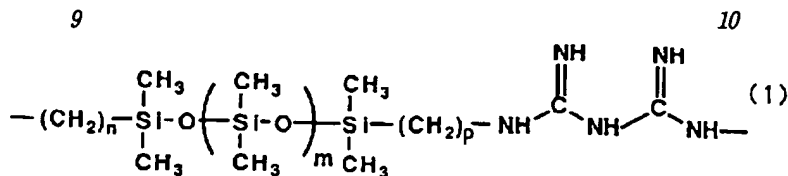


(式中、X、Y、Z、および Z^1 は前記と同じ)。この共重合反応の生成物は、前記反復単位(1)と反復単位(2)とからなる本発明のビグアニド基含有重合体である。この反応もアミノ基とシアノグアニジル基の反応であるから、一方の反応成分(例、ポリシロキサン化合物)が末端にアミノ基またはシアノグアニジル基のみを含有する化合物である場合には、他方の反応成分(例、ポリメチレン化合物)として、それぞれシアノグアニジル基またはアミノ基を含有する化合物を使用する必要がある。一般式(6)および(8)で示される、末端にシアノグアニジル基を含有するポリメチレン化合物は、一般式(7)で示される末端アミノポリメチレン化合物を出発物質として、前述したシアノグアニジル化反応により製造できる。

【0023】なお、参考のために、上記の反復単位(1)および(2)、ならびに一般式(3)～(8)のより具体的な構造を、次に示す。

【0024】

【化5】



【0025】式中、 l は3~12、 m は5~100、 n および p は3~8のそれぞれ整数であり、 l 、 m 、 n 、 p の値は各反復単位ごとに異なってもよい。その場合には、これらの数値は材料全体の平均値として規定することができる。 Z はアミノ基($-\text{NH}_2$)とシアノグアニジル基 $[-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}-\text{CN}]$ との混合物であり、 Z' はシアノグアニジル基である。

【0026】即ち、①~④のいずれの場合も、原料反応成分の末端に存在するアミノ基とシアノグアニジル基との反応によるビグアニド基の形成を経て重合または共重合が進む。なお、末端アミノ基を含有する反応成分は、酸付加塩(特に、塩酸塩)の形態で反応に使用することが好ましい。遊離塩基のままでは反応が十分に進行しないか、または反応速度が著しく遅い。

【0027】反応温度は50~250℃、特に120~200℃の範囲が好ましく、反応時間は通常1~30時間であり、好ましくは3~20時間である。溶媒は使用しなくてもよいが、使用する場合には、*tert*-ブタノール、2-エトキシエタノールのようなアルコール類や、トルエン、キシレンなどの炭化水素類が適当である。反応は通常は大気圧で行うが、反応促進のために反応温度を高める目的

30 で反応圧を高くすることもできる。

【0028】上記の方法で製造された本発明の重合体は、末端がアミノ基(好ましくは酸付加塩)および/またはシアノグアニジル基である。末端基のアミノ基とシアノグアニジル基の割合は、原料として用いた反応成分中のアミノ基とシアノグアニジル基の割合に依存するので、この割合により任意に変動させることができる。

【0029】重合体の末端に上記(C)で示されるビグアニジル基を導入するには、シアノグアニジル基に対する下記一般式(9)で示されるモノアミン化合物の付加反応を利用する：



(式中、 R^1 および R^2 は前記に同じ意味)。具体的には、前記①~④のいずれかの方法において、上記一般式(9)で示されるモノアミン化合物を反応系に共存させることにより、ビグアニジル基を含有する重合体を得ることができる。或いは、①~④の方法で得た重合体が末端にシアノグアニジル基を有している場合には、得られた重合体に上記一般式(9)で示されるモノアミン化合物を反応させて、重合体末端にビグアニジル基を導入することもできる。この場合も、モノアミン化合物は酸付加塩

(特に塩酸塩)の形態で反応に使用することが好ましい。また、ビグアニジル基の導入量は、モノアミン化合物の使用量によって自由に調整できる。それにより、末端がビグアニジル基およびアミノ基とシアノグアニジル基の一方または両方からなる、本発明の重合体を得ることができる。

【0030】また、得られた酸付加塩型の本発明のビグアニド基含有重合体を適当な塩基により中和して遊離塩基型の重合体に変換することができる。さらに、遊離塩基型の本発明のビグアニド基含有重合体に酸を作用させて、別の酸付加塩に変換することもできる。

【0031】本発明の連鎖内にポリシロキサン鎖とビグアニド基とを有する重合体の性状は、ポリシロキサン連鎖の重合度やその割合によっても異なるが、固体ないしゴム状(固体)である。この重合体は、一般に水不溶性であり、多くはアセトン、メタノールなどの水混和性有機溶媒にも不溶である。しかし、トルエン、キシレン、ヘキサンなどの水不混和性の有機溶媒には可溶である。

【0032】本発明のビグアニド基含有重合体(遊離塩基または酸付加塩)は、材料に抗微生物性(抗菌性、防黴性、防藻性など)を付与するための表面処理に有用である。即ち、本発明によれば、この重合体を有効成分とする、材料に抗微生物性を付与するための表面処理剤も提供される。この表面処理剤は、通常は、本発明のビグアニド基含有重合体を適当な有機溶媒に溶解した溶液からなる。

【0033】上述した特開昭50-48134号公報に記載のビグアニド基含有重合体とは異なり、本発明のビグアニド基含有重合体は、一般式(I)で示される反復単位に存在するジメチルポリシロキサン鎖を有している。このジメチルポリシロキサン鎖は、周知のようにシリコーンと呼ばれる重合体を構成する反復単位である。シリコーン系ポリマーが、撥水性・防汚性付与などの目的で各種材料の表面処理に用いられ、高い耐久性を有する被膜を形成しうことは周知である。

【0034】本発明によれば、ビグアニド基含有重合体分子中にジメチルポリシロキサン鎖を導入することにより、重合体が水に対して不溶性となり、材料を表面処理した際に、シリコーン系ポリマーに由来する高い耐久性を得ることができる。そのため、ビグアニド基により付与される抗微生物性の持続性が高まり、効果を長期にわたって発揮することができる。

【0035】材料の表面処理は、例えば、本発明の重合体を有機溶媒に溶解した溶液からなる表面処理剤を、浸漬、噴霧、塗布などの適当な方法で材料表面に付着させることにより実施できる。処理後は、自然乾燥或いは加熱乾燥により溶媒を除去すると、材料表面に本発明の重合体からなる膜が形成される。

【0036】使用可能な溶媒としては、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテルなどのエーテル類、メチルイ

ソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン類、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノールなどのアルコール類、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素類が例示されるが、これらに限定されるものではない。溶媒は1種もしくは2種以上を使用でき、有効成分のビグアニド基含有重合体を溶解しうるように選択することは当然である。溶液中の有効成分の濃度は特に制限されないが、通常は0.1~20重量%の範囲内が適当である。

【0037】本発明の重合体による表面処理は、繊維や織物、紙、木材、コンクリート、ガラス、金属、合成樹脂、天然樹脂を含む各種の無機、有機および天然材料に適用可能である。表面処理後に材料表面に形成される膜は高い透明性を有しているため、この表面処理は、ガラスのように透明性が要求される材料に対しても適用できる。

【0038】こうして材料表面に形成された膜は、一般式(1)および(2)で示される各反復単位が1個ずつのビグアニド基を有しているため、分子内に多数のビグアニド基を含んでいる。従って、ビグアニド基に由来する抗微生物性(抗菌性、防黴性、防藻性など)を極めて高度に示すという特徴がある。しかも、この抗微生物性に加えて、ポリシロキサン鎖(シリコーン樹脂)が有する耐熱性、耐候性、撥水性、艶出し性、表面保護、電気特性などの機能も備えている。従って、これらの機能を抗微生物性と同時に付与することが可能である。

【0039】別の利点として、この膜は、ポリシロキサン鎖の性質により水不溶性であり、かつ材料表面に強固に結合しているため、抗微生物効果の持続性が高い。そのため、表面処理した材料を水中に放置しても抗微生物性を失わず、洗濯に対する耐久性も著しく高まる。さらに、有害成分の溶出がないので、安全性も高い。

【0040】また、本発明の抗微生物性の重合体は、黴などの微生物の発生が問題となっているシーリング材に混入するといった、材料への混ぜ込みによる抗微生物性の付与の目的にも使用できる。

【0041】

【実施例】

【0042】

【実施例1】容量100 mLのナス型フラスコに、一般式(3)のポリシロキサン化合物(シアノグアニジル基含有率50%、平均m数=20、n=p=3)20gを仕込み、150℃で12時間加熱して、この化合物を単独重合させた。得られた重合体は、軟化温度100℃の褐色ゴム状で、水、アセトン、メタノールのいずれにも不溶であった。なお、この重合体は一般式(1)の反復単位のみからなり、1分子当たりの反復単位数は平均約10であり、末端はアミノ基およびシアノグアニジル基である。

【0043】この重合体2gをキシレン100 mLに溶解さ

せて、表面処理用の処理液を調製し、次に述べる試験法により抗菌性を試験したところ、生菌は認められなかった。即ち、この重合体は、表面処理により材料に抗菌性を付与することができた。

【0044】[抗菌性試験法]処理液2gを25×65×2 mmのガラスプレートに噴霧し、100℃で2時間乾燥して表面処理を行う。このガラスプレートを滅菌済み容器に入れ、菌懸濁液〔試験菌：黄色ブドウ球菌(*Staphylococcus aureus*) ATCC 6538〕0.1 mL(菌数：約 2.0×10^7)を接種し、恒温培養器内で35℃、18時間静置培養する。次いで、容器に滅菌水10 mLを加えて振盪し、水中に分散した生菌数を調べる。

【0045】

【実施例2】容量100 mLのナス型フラスコに、一般式(4)のジアミン型ポリシロキサン化合物(シアノグアニジル基含有率0%、平均m数=20、 $n=p=3$)10gと一般式(5)のジシアノグアニジル型ポリシロキサン化合物(シアノグアニジル基含有率100%、平均m数=20、 $n=p=3$)10gとを仕込み、150℃で16時間加熱して、これらの化合物を共重合させた。得られた重合体は、軟化温度120℃の褐色ゴム状で、水、アセトン、メタノールのいずれにも不溶であった。なお、この重合体は一般式(1)の反復単位のみからなり、1分子当たりの反復単位数は平均で約5であり、末端はアミノ基およびシアノグアニジル基である。

【0046】この重合体2gをキシレン100 mLに溶解させて、表面処理用の処理液を調製し、実施例1に記載した方法で抗菌効果を試験したところ、生菌は認められなかった。

【0047】

【実施例3】容量200 mLのナス型フラスコに、一般式(4)のジアミン型ポリシロキサン化合物(シアノグアニジル基含有率0%、平均m数=20、 $n=p=3$)10g、一般式(8)のジシアノグアニジル型ポリメチレン化合物(シアノグアニジル基含有率100%、 $l=6$)10g、および溶媒の2-エトキシエタノール50 mLを仕込み、110℃で18時間加熱して、原料化合物を共重合させた。溶媒を留去した後に得られた重合体は、軟化温度80℃の褐色ゴム状で、水、アセトン、メタノールのいずれにも不溶であった。なお、この重合体は、一般式(1)の反復単位約13%と一般式(2)の反復単位約87%とからなり、1分子当たりの反復単位数の合計は平均約10であり、末端はアミノ基およびシアノグアニジル基である。

【0048】この重合体2gをイソプロピルエーテル100 mLに溶解させて、表面処理用の処理液を調製し、実施例1に記載した方法で抗菌効果を試験したところ、生菌は認められなかった。

【0049】

【実施例4】容量100 mLのナス型フラスコに、一般式(3)のポリシロキサン化合物(シアノグアニジル基含有

率80%、平均m数=20、 $n=p=3$)10g、一般式(7)のジアミン型ポリメチレン化合物(シアノグアニジル基含有率0%、 $l=3$)10g、および溶媒のtert-ブタノール40 mLを仕込み、90℃で20時間加熱して、原料化合物を共重合させた。溶媒を留去した後に得られた重合体は、軟化温度60℃の褐色ゴム状で、水、アセトン、メタノールのいずれにも不溶であった。なお、この重合体は一般式(1)の反復単位約4%と一般式(2)の反復単位約96%とからなり、1分子当たりの反復単位数の合計は平均約10であり、末端はアミノ基およびシアノグアニジル基である。

【0050】この重合体2gをヘキサン100 mLに溶解させて、表面処理用の処理液を調製し、実施例1に記載した方法で抗菌効果を試験したところ、生菌は認められなかった。

【0051】

【実施例5】容量100 mLのナス型フラスコに、一般式(3)のポリシロキサン化合物(シアノグアニジル基含有率50%、平均m数=20、 $n=p=3$)20.0g、塩酸p-クロロアニリン0.2g、および溶媒のイソプロパノール20 mLを仕込み、80℃で16時間加熱を行って、ポリシロキサン化合物を重合させると同時に、末端のシアノグアニジル基にアミンを付加してビグアニジル化した。溶媒を留去した後に得られた重合体は軟化温度80℃の褐色ゴム状で、これは水、アセトン、メタノールのいずれにも不溶であった。この重合体は一般式(1)の反復単位のみから成り、1分子当たりの反復単位数の合計は約5であり、末端は主にアミノ基およびビグアニジル基である。

【0052】この重合体2gをキシレン100 mLに溶解させて、表面処理用の処理液を調製し、実施例1に記載した方法で抗菌効果を試験したところ、生菌は認められなかった。

【0053】

【実施例6】実施例1で調製した処理液2gを25×65×2 mmのガラスプレートに噴霧した後、100℃で2時間乾燥して表面処理を行った。この表面処理したガラスプレートを60℃の湯浴中に3日間浸漬した。

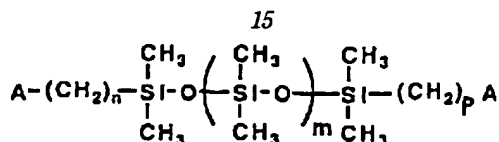
【0054】この表面処理後に3日間湯浴浸漬したガラスプレートについて、実施例1に記載した方法で抗菌効果を試験したところ、生菌は認められなかった。

【0055】

【比較例1】次式で示す、末端にビグアニジル基を含有するポリシロキサン重合体(シリコンオイル)(式中、平均m数=20、 $n=p=3$ 、Aはビグアニジル基50%とアミノ基50%との混合物)2gをイソプロパノール100 mLに溶解して、比較用の処理液を調製した。

【0056】

【化6】



【0057】この処理液を実施例6と同様に試験した。即ち、処理液2gを25×65×2mmのガラスプレートに噴霧し、100℃で2時間乾燥して表面処理を行った後、ガラスプレートを60℃の湯浴中に3日間浸漬した。この浸漬後のガラスプレートの抗菌性を実施例1に記載した抗菌性試験法で調べたところ、水中に分散していた生菌数は4.3×10⁴個/mLであった。即ち、本発明の連鎖内に

【0058】

【実施例7】実施例1で調製した処理液10mLを20cm角の綿布に噴霧し、80℃で1時間乾燥した。この表面処理した綿布をJIS 217-103法に従って繰り返し洗濯した。所定回数洗濯した後の抗菌性を、滅菌済み容器に入れ、実施例1の抗菌性試験に記載したのと同様の方法で菌の接種、培養および生菌数の測定を行った。結果を表1に示す。

【0059】

【比較例2】比較例1で調製した処理液10mLを20cm角の綿布に噴霧し、80℃で1時間乾燥した。この表面処

理した綿布を実施例6と同様に洗濯および試験した。結果を表1に併せて示す。表1からわかるように、本発明の重合体は耐水性があるため、耐洗濯性にも優れていた。

【0060】

【表1】

洗濯回数	生菌数 (個/mL)	
	実施例7	比較例2
0	0	0
5	0	1.5×10 ³
10	2.1×10	8.3×10 ⁵
20	4.3×10 ³	6.2×10 ⁷

【0061】

【発明の効果】本発明の重合体は、高い抗微生物性を示し、これを含有する溶液で材料を表面処理することにより、材料表面に強固に付着した水不溶性の抗微生物膜を形成する。この膜は耐水性で抗微生物性の持続性が高く、水中に放置しても抗微生物性を失わねず、洗濯に対する耐久性も著しく高い。さらに、有害成分の溶出がないので、安全性も高い。さらに、本発明の重合体は分子中に存在するポリシロキサン鎖（シリコーン樹脂）が有する耐熱性、耐候性、撥水性、艶出し性、表面保護、電気特性などの機能も備えており、材料の表面処理によって、これらの機能を抗微生物性と同時に材料に付与することが可能である。